

КУДРЯВЦЕВ П.Г., ФИГОВСКИЙ О.Л. *Наноструктурированные материалы, получение и применение в строительстве*

УДК 69.001.5

КУДРЯВЦЕВ Павел Геннадьевич, профессор, D.Sc. Холонский технологический институт (Израиль), академик МАНЭБЖ и РАЕН, автор 150 научных работ, в том числе «Наноматериалы на основе растворимых силикатов» (в соавторстве с О. Фиговским), имеет более 30 изобретений; Р.О.Вох 73, Migdal Ha'Emeq, Израиль, 23100;

ФИГОВСКИЙ Олег Львович, действительный член Европейской академии наук, иностранный член РИА и РААСН, главный редактор журналов SITA, ОСЖ и RPCS, директор компании «Nanotech Industries, Inc.», Калифорния, США, директор Международного нанотехнологического исследовательского центра «Polymate» (Израиль), зав. кафедрой ЮНЕСКО «Зелёная химия», президент Израильской Ассоциации Изобретателей, Laureat Golden Angel Prize, Polymate INRC; Р.О.Вох 73, Migdal Ha'Emeq, Израиль, 23100, e-mail: figovsky@gmail.com

НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ПОЛУЧЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ

Рассмотрены свойства водорастворимых высокомолекулярных силикатных систем: на основе полисиликатов щелочных металлов, называемых жидкими стеклами и цепочек их превращений из низших олигомеров в высшие, с последующим образованием коллоидных растворов – кремнезольей. Показаны возможности их использования в качестве связующего и модифицирующих добавок для получения различных наноструктурированных силикатных полимербетонов. Представлены примеры перспективных направлений применения жидкого стекла и водных растворов высокомолекулярных силикатов в строительстве и промышленности. Приведены квантовохимические расчеты структуры и свойств тетрафурфурилоксисилана. Показана неоднородность его функциональных групп.

Ключевые слова: жидкое стекло, силикатный полимербетон, добавки, силикатный полимербетон, тетрафурфурилоксисилан, фурфуриловый спирт, наноструктура, композиционные материалы, водорастворимые силикаты, квантовохимические расчеты.

DOI: dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2014-6-6-27-45

Введение

Известно, что силикатный полимербетон (СПБ) состоит из связующего, отвердителя, полимерной добавки, мелкого и крупного наполнителя. В качестве связующего применяется водорастворимое жидкое стекло, представляющее собой, в основном, водные растворы полисиликатов натрия или калия, с плотностью $1,38 \div 1,4$ г/см³. В большинстве случаев в качестве отвердителя используется гексафторсиликат натрия Na_2SiF_6 . Наполнителями служат природные или искусственные материалы, обладающие высокой, не менее 90% кислотостойкостью, в частности, диабазы, базальты, граниты, андезиты и т.д.

СПБ обладает рядом важных эксплуатационных характеристик: высокой плотностью, огнестойкостью, сопротивлением к воздействию кислот, благодаря которым находит широкое применение в качестве облицовочного материала химических аппаратов и установок. Однако серьезным недостатком этих бетонов является их малая долговечность и высокие усадочные деформации.

1. Полисиликаты щелочных металлов

Жидкие стекла – растворы щелочных силикатов натрия и калия – являются представителями более обширного класса водорастворимых силикатов и жидких стекол, выпускаемых в промышленных масштабах. К водорастворимым силикатам относятся кристаллические безводные силикаты натрия и калия, кристаллические и аморфные гидросиликаты натрия и калия в виде порошков и др. Аморфные порошки гидросиликатов щелочных металлов [1] характеризуются составами в пределах $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O} = 2 \div 3,5$ при содержании связанной воды 15÷20%. Такие порошки получают, как правило, распылительной сушкой концентрированных жидких стекол и высокотемпературной гидратацией стекловидных силикатов. Они сыпучи, быстро растворяются в холодной и горячей воде. Кристаллические гидросиликаты промышленного производства обычно представлены кристаллогидратами двузамещен-

КУДРЯВЦЕВ П.Г., ФИГОВСКИЙ О.Л. Наноструктурированные материалы, получение и применение в строительстве

ного ортосиликата натрия $\text{Na}_2\text{H}_2\text{SiO}_4$, содержащим от 4 до 9 молекул кристаллогидратной воды. Этот гидросиликат называют также метасиликатом с формулами $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

Перечисленные выше продукты – жидкие стекла, стекловидные силикаты, гидросиликаты в кристаллическом и аморфном состоянии – являются так называемыми низкомолекулярными силикатами с мольным соотношением $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O} = 1:4$. Необходимость улучшения некоторых свойств композиционных материалов на их основе, таких как водостойкость и термические свойства, привели к разработке «высокомолекулярных жидких стекол» – полисиликатов щелочных металлов. К полисиликатам относят [1] силикаты щелочных металлов (силикатный модуль от 4 до 25), представляющие собой переходную область составов от жидких стекол до кремнезоль, стабилизированных щелочью. Полисиликаты характеризуются широким диапазоном степени полимеризации анионов и являются дисперсиями коллоидного кремнезема в водном растворе силикатов щелочных металлов. Синтез и практическое применение полисиликатов в качестве связующего позволили заполнить существовавший пробел в ряду щелочных силикатных связующих, которые, таким образом, представлены тремя группами по мере уменьшения щелочности: растворимые (жидкие) стекла, полисиликаты, золи кремнезема.

Сравнительно новую область науки о водорастворимых силикатах, нашедшую в настоящее время значительный практический выход, составили силикаты органических оснований. Синтез этого класса соединений основан на способности кремнезема растворяться в области рН выше 11,5 в органических основаниях различной природы, прежде всего в четвертичных аммонийных основаниях. Четвертичные аммонийные основания являются достаточно сильными основаниями для растворения в них кремнезема. Водорастворимые силикаты этого класса – силикаты четвертичного аммония – характеризуются общей формулой $[\text{N}(\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4)]_2\text{O}_{1-n}\text{SiO}_2$, где $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4$ – H, алкил-, арил- или алканолгруппы [2].

Растворы силикатов четвертичного аммонийного основания – это обычно высококремнеземные лиофильные стабильные дисперсные системы, в которых кремнезем присутствует как в коллоидных формах, так и в формах, характерных для истинных растворов. Их производят часто в тех случаях, когда натриевые или калиевые аналоги таких си-

стем оказываются недостаточно устойчивыми. Растворенный кремнезем в таких системах представляет собой олигомеры со степенью полимеризации $10 \div 25$, размер частиц коллоидного кремнезема возрастает от 2 до 100 нм в зависимости от значения силикатного модуля системы в пределах $n = 2 \div 12$. Наибольшее практическое применение нашли низшие алкил- и алканолпроизводные – силикат тетрабутиламмония, силикат тетраэтиламмония, силикат тетраэтаноламмония. Отсутствие в этой группе водорастворимых силикатов ионов щелочных металлов, а также возможность широкого варьирования составом органических оснований открыли новые области применения таких водорастворимых силикатов, отличные от традиционных.

Таким образом, группа жидких стекол – щелочных силикатных растворов – весьма обширна. Входящие в эту группу силикатные системы классифицируют по следующим признакам.

По степени полимеризации (l) кремнезема – среднему числу атомов кремния, образующих непрерывную систему силоксановых связей $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ в процессе полимеризации. При полимеризации кремнезема происходит возрастание его молекулярной массы (M), а при высоких степенях полимеризации – увеличение размера (d) коллоидных частиц кремнезема. При определенной степени полимеризации (l) в щелочных силикатных системах появляется коллоидный кремнезем, как в виде золя, так и в виде высокодисперсного гидратированного кремнезема:

Мономеры	→	Низшие олигомеры	→	Высшие олигомеры	→	Коллоидный кремнезем, золи
($l = 1$)		($l = 1 \div 25$)		(поликремневые кислоты, $M < 10^5$)		($M > 10^5$ или $d > 2$ нм)

По химическому составу по мере возрастания щелочности, характеризующейся мольным отношением $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ (силикатным модулем системы n) щелочные силикатные системы образуют ряд, соответствующий четырем вышеприведенным формам кремнезема:

Высокощелочные системы	→	Жидкие стекла	→	Полисиликаты	→	Золи
($n < 2$)		($n = 2 \div 4$)		($n = 4 \div 25$)		($n > 25$)

По виду катиона жидкие стекла подразделяют на калиевые, натриевые, литиевые и силикаты органических оснований. Синтезируют также смешанные жидкие стекла внутри этих четырех групп.

2. Наноструктурирующие добавки к силикатному полимербетону

Введением специальных органических силикатных добавок, таких как тетрафурфурилоксисилан (ТФС), можно достичь значительного увеличения плотности и прочности силикатной матрицы в агрессивных средах за счет упрочнения контактов между силикатными глобулами связующего геля и щелочным компонентом благодаря «прививке» фуранового радикала [1].

В процессе гидратации ТФС образует активные силикатные наночастицы SiO_2 , ортокремниевой кислоты и фурфурилового спирта (ФС), создавая тем самым олигомерные нанопленки на поверхности силикатных зерен матрицы. ТФС является своего рода микрокристаллизующимся нуклеатором, который блокирует поверхностные поры силикатной матрицы и уменьшает усадочные деформации бетона.

В последние годы начало развиваться применение полимерсиликатных композиционных материалов, представляющих собой водорастворимые силикаты с активными добавками веществ фуранового ряда. Они работают в условиях кислых и нейтральных сред и под воздействием повышенных температур. Материалы являются дешевыми и простыми в изготовлении, нетоксичными, негорючими. Стоимость полимерсиликатных материалов соизмерима со стоимостью цементных бетонов и в несколько раз ниже стоимости полимербетонов. Полимерсиликатные материалы в виде бетонов, растворов, замазок применяют для изготовления конструкций различного назначения, монолитной и штучной футеровки. Наблюдается определенная перспектива у композиционных материалов на основе связующего жидкого стекла, модифицированного фурфуриловым спиртом.

Существенное увеличение прочности, термо- и огнестойкости силикатной матрицы достигается путем введения в композицию тетрафурфуриловых сложных эфиров ортокремниевой кислоты (тетрафурфурилоксисиланы – ТФС). Эффект достигается за счет упрочнения контактов между глобулами силикагеля и модификации щелочного компонента благодаря «прививке» фуранового радикала. Введение в связующее до-

бавки ТФС, приводит к образованию наночастиц SiO_2 и фурфуролового спирта, который заполняет матрицу и формирует сетчатый полимер. Эти частицы действуют как центры кристаллизации и зародышеобразования. Добавление ТФС увеличивает механическую и химическую стойкость связующего, и этот подход начал широко использоваться для подготовки кислотоупорных бетонов и шпатлевок [2].

Можно объяснить этот эффект следующими соображениями. О термической стабильности оксосоединений можно судить по относительной прочности межатомных связей M-O и C-O в их кристаллохимической структуре. Длины связей M-O и C-O в пределах координационного полиэдра могут существенно различаться, что свидетельствует об их энергетической неравноценности. В ходе дегидратации и при термическом воздействии дентатность определенной части лигандов может изменяться. В формирующейся структуре они могут начать одновременно выполнять функции как лиганда, так и отсутствующего сольвата. Увеличение дентатности лигандов приводит к искажению кислородного окружения элемента матрицы или наполнителя, с соответствующим изменением расстояний M-O и C-O в структуре, и следовательно, к изменению их прочности.

Для повышения прочности, кислото-, термо- и огнестойкости строительных материалов и конструкций из них в состав связующего вводятся тетрафурфуроловые сложные эфиры ортокремневой кислоты (тетрафурфурилоксисиланы – ТФС). Они синтезируются путем переэтерификации тетраэтоксисилана фурфуроловым спиртом.

Состав получаемого связующего содержит: жидкое стекло – 80÷95 масс.%, тетрафурфурилоксисилан (ТФС) – 2÷7 масс.%, отвердитель, гексафторсиликат натрия – 13 масс.%. При этом как часть жидкого стекла используется органическое щелочное жидкое стекло, где в качестве органического катиона берется 1,4-дiazобикарбонил[2.2.2]октан-1,4-диаммоний или 1,5-дiazобикарбонил[3.3.3]ундекан-1,5-диаммоний силикаты – 2÷4 мас.%. .

Растворимый в воде силикат, содержащий органический щелочной катион, получают взаимодействием солей четверичного органического производного аммония с аморфным кремнеземом. Растворимые органические щелочные силикаты как, например, силикат тетрабутиламмония (ТБАС) используют как компонент для самозатухания связующего [1, 3].

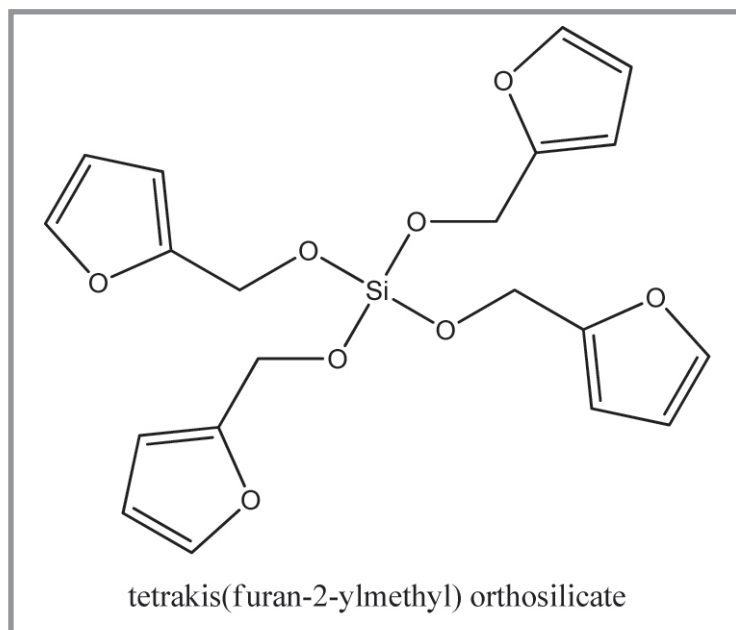


Рис. 1. Структурная формула тетрафурфурилоксисилана (тетракис(фуран-2-ил-метил) ортосиликата)

Предлагаемое наноструктурирующее связующее получают ламинарным смешиванием жидкого стекла, содержащего катионы щелочных металлов типа Na; тетрафурфурилового сложного эфира ортокремневой кислоты (ТФС) и растворимого в воде силиката, содержащего органический щелочной катион типа 1,4-дiazобикакло[2.2.2]октан-1,4-диаммоний или 1,5-дiazобикакло[3.3.3]ундекан-1,5-диаммоний силикаты [3]. После смешивания всех компонентов связующего его необходимо использовать в течение 2–3 часов. Добавление отвердителя осуществляется совместно с тонкомолотым минеральным наполнителем.

Введение в связующее наноструктурирующего компонента – тетрафурфурилового сложного эфира ортокремниевой кислоты – приводит к образованию наночастиц SiO_2 , которые действуют как центры кристаллизации и зародышеобразования, и фурфурилового спирта, который заполняет кремнекислую матрицу и формирует сетчатый полимер. Добавление ТФС увеличивает механическую и химическую стойкость связующего и широко используется для подготовки кислотоупорных бетонов и шпатлевок. Жидкое стекло с катионом 1,4-дiazобикакло[2.2.2]октана совместимо с водными дисперсиями хлоро-

пренов и полиуретанов, а также с большинством латексов на основе синтетических каучуков.

3. Квантовохимические расчеты структуры и свойств тетрафурфурилоксисилана

Для управления свойствами получаемых силикатных полимербетонов и получения наноструктурированных материалов с оптимальными свойствами необходимо детальное понимание механизмов процессов, протекающих при их получении. Для этого необходимо знание деталей структуры используемых материалов и в частности тетрафурфурилоксисилана. Для этого были проведены квантовохимические расчеты структуры, топологии и свойств тетрафурфурилоксисилана. Расчеты проводились по методике, описанной в работе [5]. Рассчитанная структура молекулы тетрафурфурилоксисилана представлена на рис. 2.

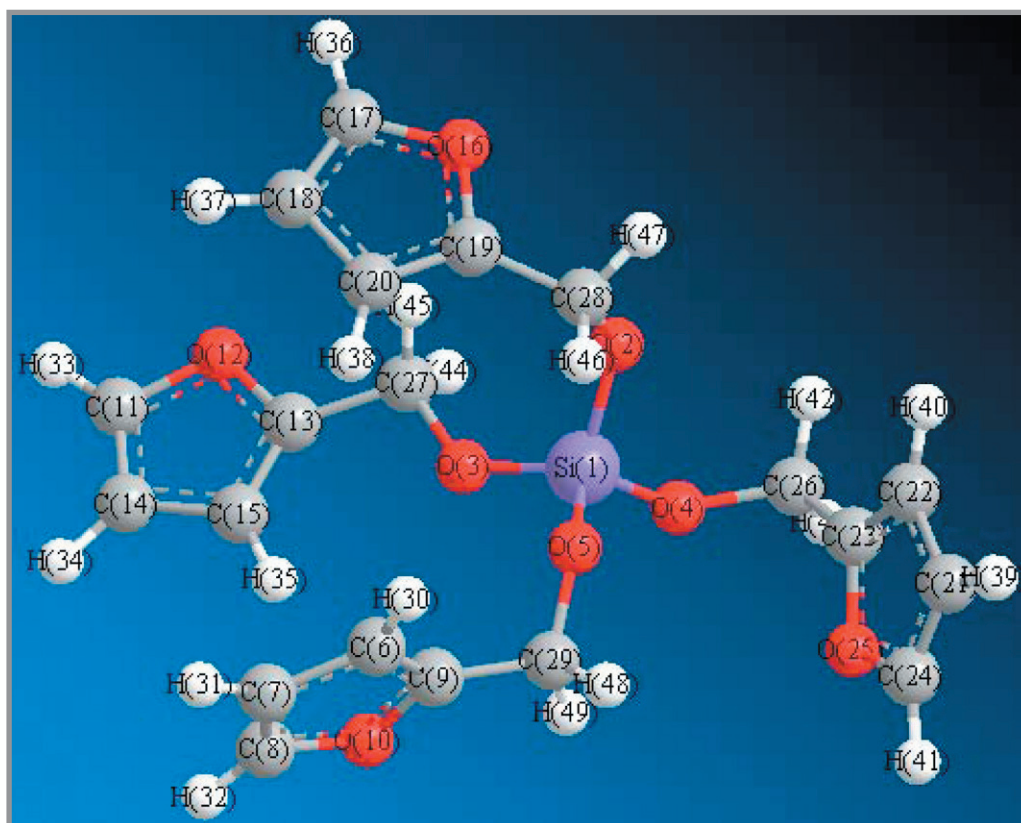


Рис. 2. Строение молекулы тетрафурфурилоксисилана $\text{Si}(\text{OCH}_2(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}))_4$

КУДРЯВЦЕВ П.Г., ФИГОВСКИЙ О.Л. Наноструктурированные материалы, получение и применение в строительстве

Структура молекулы рассчитывалась путем минимизации общей энергии молекулы путем минимизации градиента и достижения им минимального значения. С использованием двух вариантов базиса расчета: исходной структуры и после наложения процедуры молекулярной динамики, процедура молекулярной динамики включала 10 000 итераций, таким образом, эти результаты более точно описывают топологию и энергетику молекулы тетрафурфурилоксисилана. Результаты энергетических расчетов представлены в табл. 1.

В результате проведенных расчетов были получены следующие данные по топологии молекулы тетрафурфурилоксисилана, которые представлены в табл. 2. Номера атомов изображены на рис. 2.

Таблица 1

Результаты минимизации энергетических характеристик молекулы тетрафурфурилоксисилана $\text{Si}(\text{OCH}_2(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}))_4$

	Исходный базис		Базис поля молекулярной динамики	
	Итерация 599	Итерация 599+2	Итерация 189	Итерация 189+2
Деформация связей	1.0707	1.0648	1.0720	1.0738
Деформация валентных углов	48.2545	48.2542	48.7845	48.7835
Деформация растяжение-изгиб	-0.4262	-0.4203	-0.3812	-0.3815
Деформация торсионных углов	-11.0329	-11.0331	-11.1505	-11.1506
Не Ван-дер-Ваальсово взаимодействие	-8.8831	-8.8831	-15.6637	-15.6636
Ван-дер-Ваальсово взаимодействие	10.4449	10.4452	10.2485	10.2477
Диполь-дипольное взаимодействие	5.3752	5.3750	4.9159	4.9159
Полная энергия молекулы, ккал/моль	44.8032	44.8028	37.8255	37.8252

КУДРЯВЦЕВ П.Г., ФИГОВСКИЙ О.Л. Наноструктурированные материалы, получение и применение в строительстве

Таблица 2

Внутренние координаты молекулы тетрафурфурилоксисилана $\text{Si}(\text{OCH}_2(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}))_4$.
Pro-R и Pro-S углы при хиральных центрах в молекуле

Атом	Связь с атомом	Длина связи (Å)	Угловой атом	Угол (о)	2-й угловой атом	2-й угол (о)	Тип 2-го угла
1	2	3	4	5	6	7	8
C(6)							
C(7)	C(6)	1.4153					
C(8)	C(7)	1.3750	C(6)	106.1548			
C(9)	C(6)	1.3804	C(7)	106.4316	C(8)	0.4752	Двугранный
O(10)	C(8)	1.3573	C(7)	110.5531	C(6)	0.0296	Двугранный
H(31)	C(7)	1.0805	C(6)	127.7466	C(8)	126.0978	Pro-R
C(29)	C(9)	1.4880	C(6)	133.5943	O(10)	116.5481	Pro-S
H(30)	C(6)	1.0808	C(7)	127.7657	C(9)	125.7947	Pro-S
H(32)	C(8)	1.0809	C(7)	133.8813	O(10)	115.5653	Pro-R
O(5)	C(29)	1.4247	C(9)	108.4498	C(6)	-49.1139	Двугранный
Si(1)	O(5)	1.6593	C(29)	118.5103	C(9)	-96.6197	Двугранный
O(2)	Si(1)	1.6584	O(5)	109.4089	C(29)	-178.1336	Двугранный
O(3)	Si(1)	1.6519	O(2)	109.7533	O(5)	109.0910	Pro-S
O(4)	Si(1)	1.6572	O(2)	109.8920	O(3)	109.3921	Pro-S
C(26)	O(4)	1.4245	Si(1)	120.3743	O(2)	31.0020	Двугранный
C(23)	C(26)	1.4886	O(4)	110.5119	Si(1)	75.7291	Двугранный
C(22)	C(23)	1.3802	C(26)	132.9658	O(4)	-117.7381	Двугранный
O(25)	C(23)	1.3649	C(22)	109.9176	C(26)	117.1162	Pro-R
C(21)	C(22)	1.4154	C(23)	106.3943	O(25)	-0.5436	Двугранный
C(24)	O(25)	1.3577	C(23)	106.9598	C(22)	0.4710	Двугранный

Продолжение таблицы 2

1	2	3	4	5	6	7	8
C(27)	O(3)	1.4189	Si(1)	118.5935	O(2)	55.0097	Дву- гранный
C(13)	C(27)	1.4873	O(3)	106.5524	Si(1)	179.3074	Дву- гранный
O(12)	C(13)	1.3654	C(27)	116.8996	O(3)	134.9828	Дву- гранный
C(15)	C(13)	1.3808	O(12)	109.8428	C(27)	133.2548	Pro-R
C(11)	O(12)	1.3580	C(13)	106.9556	C(15)	0.4257	Дву- гранный
C(14)	C(15)	1.4148	C(13)	106.4721	O(12)	-0.2234	Дву- гранный
C(28)	O(2)	1.4253	Si(1)	119.6095	O(3)	82.3934	Дву- гранный
C(19)	C(28)	1.4861	O(2)	109.4484	Si(1)	-87.2500	Дву- гранный
O(16)	C(19)	1.3645	C(28)	116.8185	O(2)	-81.0841	Дву- гранный
C(20)	C(19)	1.3803	O(16)	109.9592	C(28)	133.2198	Pro-R
C(17)	O(16)	1.3578	C(19)	106.9165	C(20)	-0.6768	Дву- гранный
C(18)	C(20)	1.4151	C(19)	106.3696	O(16)	0.6299	Дву- гранный
H(33)	C(11)	1.0811	O(12)	115.5429	C(14)	133.8736	Pro-R
H(34)	C(14)	1.0807	C(11)	126.2508	C(15)	127.6050	Pro-S
H(35)	C(15)	1.0815	C(13)	125.4743	C(14)	128.0515	Pro-R
H(36)	C(17)	1.0810	O(16)	115.5825	C(18)	133.8425	Pro-R
H(37)	C(18)	1.0806	C(17)	126.2069	C(20)	127.6111	Pro-R
H(38)	C(20)	1.0815	C(18)	127.4703	C(19)	126.1375	Pro-R
H(39)	C(21)	1.0809	C(22)	127.6692	C(24)	126.1559	Pro-R
H(40)	C(22)	1.0813	C(21)	127.5429	C(23)	126.0602	Pro-S
H(41)	C(24)	1.0812	C(21)	133.8784	O(25)	115.5709	Pro-R
H(42)	C(26)	1.0970	O(4)	111.7235	C(23)	112.0066	Pro-R
H(43)	C(26)	1.0962	O(4)	107.1320	C(23)	108.6911	Pro-S
H(44)	C(27)	1.0972	O(3)	110.9278	C(13)	108.9213	Pro-R

Окончание таблицы 2

1	2	3	4	5	6	7	8
H(45)	C(27)	1.0966	O(3)	111.1425	C(13)	110.0143	Pro-S
H(46)	C(28)	1.0969	O(2)	112.9382	C(19)	111.7428	Pro-S
H(47)	C(28)	1.0964	O(2)	107.0444	C(19)	109.1294	Pro-R
H(48)	C(29)	1.0960	O(5)	107.3376	C(9)	108.8014	Pro-R
H(49)	C(29)	1.0976	O(5)	113.2695	C(9)	111.9474	Pro-S
H(44)	C(27)	1.0972	O(3)	110.9278	C(13)	108.9213	Pro-R
H(45)	C(27)	1.0966	O(3)	111.1425	C(13)	110.0143	Pro-S
H(46)	C(28)	1.0969	O(2)	112.9382	C(19)	111.7428	Pro-S
H(47)	C(28)	1.0964	O(2)	107.0444	C(19)	109.1294	Pro-R
H(48)	C(29)	1.0960	O(5)	107.3376	C(9)	108.8014	Pro-R
H(49)	C(29)	1.0976	O(5)	113.2695	C(9)	111.9474	Pro-S

Для расчетов топологии и химических свойств молекулы тетрафурфурилоксисилана $\text{Si}(\text{OCH}_2(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}))_4$ использовались различные вычислительные методы. Вычислительная химия охватывает разнообразные математические методы, которые делятся на две большие категории:

- Молекулярная механика – применяет законы классической физики к атомам в молекуле без явного рассмотрения электронов. Для этих расчетов использовался метод MM2 и MMFF94.
- Квантовая механика – опирается на уравнения Шредингера для описания молекулы с явной обработкой электронной структуры. В свою очередь квантово-механические методы можно разделить на два класса: *Ab initio* (неэмпирические) и полуэмпирические. В *Ab initio* методе использовался процесс GAMESS Interface – The General Atomic and Molecular Electronic Structure System – общая система атомной и молекулярной электронной структуры. При полуэмпирических методах использовался развернутый метод Хюккеля (Huckel).

Расчет атомных зарядов, которые были получены из электростатических потенциалов, дают полезную информацию о химической активности. Атомные точечные заряды дают лучшее представление о вероятных местах атаки при химическом взаимодействии молекулы с внешними реагентами. Результаты этих расчетов представлены в табл. 3.

Таблица 3

 Результаты расчетов зарядов и электронной заселенности атомов
 молекулы тетрафурфурилоксисилана $\text{Si}(\text{OCH}_2(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}))_4$

Атом	Тип атома (MM2)	Заряд (MM2)	Тип атома (MMFF94)	Заряд (MMFF94)	Заряд (Huckel)	Заряд (Lowdin Charges)-GAMMESS Interface:	Заселенность (Lowdin Populations)-GAMMESS Interface:	Заряд (Mulliken Charges)-GAMMESS Interface:	Заселенность (Mulliken Populations)-GAMMESS Interface:
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Si(1)	Si Silane	0	SILICON	1.1896	1.4725	1.36237	12.6376	2.09143	11.9086
O(2)	O Ether	0	ALCOHOL OR ETHER OXYGEN	-0.577	-0.54856	-0.558143	8.55814	-0.873055	8.87306
O(3)	O Ether	0	ALCOHOL OR ETHER OXYGEN	-0.577	-0.53453	-0.548669	8.54867	-0.888896	8.8889
O(4)	O Ether	0	ALCOHOL OR ETHER OXYGEN	-0.577	-0.52704	-0.545744	8.54574	-0.871538	8.87154
O(5)	O Ether	0	ALCOHOL OR ETHER OXYGEN	-0.577	-0.52141	-0.560059	8.56006	-0.899333	8.89933
C(6)	C Alkene	0	AROMATIC 5-RING C, b TO N, O, OR S	-0.15	-0.20895	-0.168479	6.16848	-0.312063	6.31206
C(7)	C Alkene	0	AROMATIC 5-RING C, b TO N, O, OR S	-0.15	-0.16400	-0.169666	6.16967	-0.334613	6.33461
C(8)	C Alkene	0	AROMATIC 5-RING C, a TO N, O, OR S	-0.01	0.08403	0.051748	5.94825	0.138417	5.86158
C(9)	C Alkene	0	AROMATIC 5-RING C, a TO N, O, OR S	-0.04	0.20139	0.093653	5.90635	0.351963	5.64804
O(10)	O Furan	0	AROMATIC 5-RING OXIGEN WITH p LONE PAIR	-0.28	-0.00376	-0.211668	8.21167	-0.661947	8.66195
C(11)	C Alkene	0	AROMATIC 5-RING C, a TO N, O, OR S	-0.01	0.076054	0.040432	5.95957	0.126784	5.87322
O(12)	O Furan	0	AROMATIC 5-RING OXIGEN WITH p LONE PAIR	-0.28	-0.01851	-0.224768	8.22477	-0.676842	8.67684
C(13)	C Alkene	0	AROMATIC 5-RING C, a TO N, O, OR S	-0.04	0.22956	0.106004	5.894	0.355239	5.64476

КУДРЯВЦЕВ П.Г., ФИГОВСКИЙ О.Л. Наноструктурированные материалы, получение и применение в строительстве

Продолжение таблицы 3

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
C(14)	C Alkene	0	AROMATIC 5-RING C, b TO N, O, OR S	-0.15	-0.15915	-0.168771	6.16877	-0.34126	6.34126
C(15)	C Alkene	0	AROMATIC 5-RING C, b TO N, O, OR S	-0.15	-0.23351	-0.169255	6.16925	-0.299325	6.29932
O(16)	O Furan	0	AROMATIC 5-RING OXIGEN WITH p LONE PAIR	-0.28	-0.00309	-0.211132	8.21113	-0.663125	8.66313
C(17)	C Alkene	0	AROMATIC 5-RING C, a TO N, O, OR S	-0.01	0.08520	0.053473	5.94653	0.135915	5.86409
C(18)	C Alkene	0	AROMATIC 5-RING C, b TO N, O, OR S	-0.15	-0.16480	-0.169669	6.16967	-0.333216	6.33322
C(19)	C Alkene	0	AROMATIC 5-RING C, a TO N, O, OR S	-0.04	0.20131	0.078614	5.92139	0.334033	5.66597
C(20)	C Alkene	0	AROMATIC 5-RING C, b TO N, O, OR S	-0.15	-0.20697	-0.161779	6.16178	-0.3092	6.3092
C(21)	C Alkene	0	AROMATIC 5-RING C, b TO N, O, OR S	-0.15	-0.16487	-0.171865	6.17187	-0.33741	6.33741
C(22)	C Alkene	0	AROMATIC 5-RING C, b TO N, O, OR S	-0.15	-0.20973	-0.165915	6.16592	-0.308128	6.30813
C(23)	C Alkene	0	AROMATIC 5-RING C, a TO N, O, OR S	-0.04	0.20425	0.084057	5.91594	0.33081	5.66919
C(24)	C Alkene	0	AROMATIC 5-RING C, a TO N, O, OR S	-0.01	0.08487	0.054238	5.94576	0.137517	5.86248
O(25)	O Furan	0	AROMATIC 5-RING OXIGEN WITH p LONE PAIR	-0.28	-0.00552	-0.208741	8.20874	-0.660044	8.66004
C(26)	C Alkane	0	ALKYL CARBON, SP3	0.46	0.10484	0.083711	5.91629	-0.05909	6.05909
C(27)	C Alkane	0	ALKYL CARBON, SP3	0.46	0.11275	0.082839	5.91716	-0.06319	6.06319
C(28)	C Alkane	0	ALKYL CARBON, SP3	0.46	0.10767	0.073556	5.92644	-0.09444	6.09444
C(29)	C Alkane	0	ALKYL CARBON, SP3	0.46	0.10108	0.085224	5.91478	-0.058726	6.05873
H(30)	H	0	H ATTACHED TO C	0.15	0.03195	0.114274	0.885726	0.249995	0.750005
H(31)	H	0	H ATTACHED TO C	0.15	0.03267	0.115012	0.884988	0.250834	0.749166

Окончание таблицы 3

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
H(32)	H	0	H ATTACHED TO C	0.15	0.02178	0.114952	0.885048	0.271605	0.728395
H(33)	H	0	H ATTACHED TO C	0.15	0.02235	0.109169	0.890831	0.260665	0.739335
H(34)	H	0	H ATTACHED TO C	0.15	0.03240	0.109579	0.890421	0.239807	0.760193
H(35)	H	0	H ATTACHED TO C	0.15	0.03297	0.127023	0.872977	0.275153	0.724847
H(36)	H	0	H ATTACHED TO C	0.15	0.02204	0.114916	0.885084	0.272404	0.727596
H(37)	H	0	H ATTACHED TO C	0.15	0.03241	0.117384	0.882616	0.254585	0.745415
H(38)	H	0	H ATTACHED TO C	0.15	0.03172	0.120537	0.879463	0.263361	0.736639
H(39)	H	0	H ATTACHED TO C	0.15	0.03268	0.11509	0.88491	0.250935	0.749065
H(40)	H	0	H ATTACHED TO C	0.15	0.03164	0.116498	0.883502	0.254839	0.745161
H(41)	H	0	H ATTACHED TO C	0.15	0.02187	0.113879	0.886121	0.270268	0.729732
H(42)	H	0	H ATTACHED TO C	0	0.02721	0.09196	0.90804	0.226672	0.773328
H(43)	H	0	H ATTACHED TO C	0	0.03555	0.102052	0.897948	0.251572	0.748428
H(44)	H	0	H ATTACHED TO C	0	0.03684	0.090279	0.909721	0.233216	0.766784
H(45)	H	0	H ATTACHED TO C	0	0.03797	0.098692	0.901308	0.251921	0.748079
H(46)	H	0	H ATTACHED TO C	0	0.02839	0.096575	0.903425	0.23315	0.76685
H(47)	H	0	H ATTACHED TO C	0	0.03322	0.099653	0.900347	0.24687	0.75313
H(48)	H	0	H ATTACHED TO C	0	0.03457	0.096167	0.903833	0.238625	0.761375
H(49)	H	0	H ATTACHED TO C	0	0.02865	0.100719	0.899281	0.24686	0.75314

Полученные результаты указывают на неоднородность функциональных фурфурилокси группировок, что в свою очередь, указывает на возможность ступенчатого механизма взаимодействия молекул тетрафурфурилоксисилана между собой, так и с окружающими ее молекулами. Кроме того сама молекула тетрафурфурилоксисилана не является симметричной, что также обуславливает возможность ступенчатого механизма образования нанофаз и наноструктурирования силикатного полимербетона при его получении.

Заключение

Получен оптимальный состав СПБ, обладающий повышенной прочностью, долговечностью, плотностью и трещиностойкостью. Исследована диффузионная проницаемость бетона и его химическая стойкость в различных агрессивных средах.

Введение в состав СПБ 0,3% добавки тетрафурфурилоксисилана увеличивает прочность и плотность материала примерно на 50% во всем диапазоне исследованного содержания жидкого стекла, потребления [2, 4]. Пластичная СПБ смесь позволяет изготавливать конструкции любых геометрических форм в стесненных условиях укладки бетона. Следует отметить, что прочность на сжатие и деформативность образцов смеси СПБ, модифицированной добавкой ТФС, оказались максимальными. Исследование показало, что введение мономерных добавок приводит к резкому уменьшению усадочных деформаций. Усадочные деформации СПБ в возрасте 28 дней составили всего 0,06% при содержании в смеси 3% ТФС.

Образование структуры бетона сопровождается интенсивным сжатием связующего геля капиллярными силами межмицеллярной жидкости. Для смеси без мономерных добавок такой жидкостью является вода. Сжатие геля приводит к возникновению максимальных усадочных деформаций с самого начала твердения смеси. Введение в смесь добавок ФС или ТФС приводит к существенному уменьшению влияния капиллярных сил благодаря снижению поверхностного натяжения жидкости в капиллярах [2, 4].

Небольшое изменение содержания жидкого стекла резко меняет технологические характеристики СПБ. С уменьшением содержания жидкого стекла прочность и плотность СПБ возрастают; оптимальный состав СПБ включает 11,23% жидкого стекла и 0,34% мономерных добавок (ФС или ТФС); состав СПБ, модифицированный добавкой ТФС, обладает высокой прочностью на сжатие и высокой деформативностью; введение в состав СПБ мономерной добавки ТФС приводит к увеличению жесткости смеси и весьма существенному уменьшению усадочных деформаций; добавки фуранового ряда способствуют снижению диффузионного проникания агрессивной среды в СПБ и повышают его коррозионную стойкость.

КУДРЯВЦЕВ П.Г., ФИГОВСКИЙ О.Л. Наноструктурированные материалы, получение и применение в строительстве

Библиографический список:

1. *Кудрявцев П.Г., Фиговский О.Л.* Наноматериалы на основе растворимых силикатов, LAP Lambert Academic Publishing, (2014), 165 с., ISBN 978-3-659-58361-2.
2. *Figovsky O., Beilin D.* Advanced Polymer Concretes and Compounds, @ CRC Press, Taylor & Francis Group, (2013), 245 p.
3. *Figovsky O., Kudryavtsev P.* Advanced nanomaterials based on soluble silicates, Journal «Scientific Israel – Technological Advantages», Vol.16, No.3, (2014), p. 38–76.
4. *Кудрявцев П.Г., Фиговский О.Л.* Нанокompозитные органоминеральные гибридные материалы // Инженерный вестник Дона. – 2014. – № 2.
5. *Holtje H.-D., Sippl W., Rognan D., Folkers G.* Molecular Modeling. Basic Principles and Applications. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, (2008), 318 p.

Интересны для специалистов будут две недавно вышедшие в свет монографии:

1. Advanced Polymer Concretes and Compounds

Authors: *Oleg Figovsky, Dmitry Beilin.*

2. Наноматериалы на основе растворимых силикатов

Авторы: *Павел Кудрявцев, Олег Фиговский.*

Подробная информация о них в этом номере журнала в рубрике «Международное книжное обозрение» (стр. 101, 102).

УВАЖАЕМЫЕ КОЛЛЕГИ!

**ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ МАТЕРИАЛА ДАННОЙ СТАТЬИ
ПРОСИМ ДЕЛАТЬ БИБЛИОГРАФИЧЕСКУЮ ССЫЛКУ НА НЕЁ:**

Кудрявцев П.Г., Фиговский О.Л. Наноструктурированные материалы, получение и применение в строительстве // Нанотехнологии в строительстве. – 2014. – Том 6, № 6. – С. 27–45. DOI: [dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2014-6-6-27-45](https://doi.org/10.15828/2075-8545-2014-6-6-27-45)

DEAR COLLEAGUES!

THE REFERENCE TO THIS PAPER HAS THE FOLLOWING CITATION FORMAT:

Kudryavtsev P.G., Figovsky O.L. Nanostructured materials, production and application in construction. Nanotechnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction. 2014, Vol. 6, no. 6, pp. 27–45. DOI: [dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2014-6-6-27-45](https://doi.org/10.15828/2075-8545-2014-6-6-27-45) (In Russian).

UDC 69.001.5

KUDRYAVTSEV Pavel Gennadievich, Professor, D.Sc., Holon Institute of Technology (Israel), Academician of International Academy of Ecology and Life Protection Sciences (IESCO) and Russian Academy of Natural Sciences (RANS), author of 30 inventions and 150 publications, including the monograph «Nanomaterials based on soluble silicates» (with O. Figovsky as a co-author); P.O.Box 73, Migdal Ha'Emeq, Israel, 23100;

FIGOVSKY Oleg L'vovich, full member of European academy of Science, foreign member of REA and RAABS, Editor-in-Chief of SITA, OCJ и RPCS, Director of «Nanotech Industries, Inc.», USA, and Director of International nanotechnological R&D Center «Polymate» (Israel), President of IAI, Chairman of the UNESCO chair «Green Chemistry», Golden Angel Prize's Laureate, Polymate INRC; P.O.Box 73, Migdal Ha'Emeq, Israel, 23100, e-mail: figovsky@gmail.com

NANOSTRUCTURED MATERIALS, PRODUCTION AND APPLICATION IN CONSTRUCTION

The paper considers characteristics of water-soluble high module silicate systems: based on polysilicates of alkali element called liquid glasses and the chains of their transformations from the lowest oligomers into the highest ones with further formation colloid solutions – silica sol. The authors describe the potentialities of the use of such systems as binders or modifying additives to produce different nanostructured silicate polymer concretes. There are examples of prospective application of liquid glass and water solutions of high module silicates in industrial areas and construction. Quantum-chemical calculations of the structure and properties of tetraphenylarsonium are given and heterogeneity of its functional groups is shown.

Key words: liquid glass, silicate polymer concrete, additives, tetraphenylarsonium, furfuryl alcohol, nanostructure, composite materials, water-soluble silicates, quantum-chemical calculations.

DOI: dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2014-6-6-27-45

References:

1. *Kudryavtsev P.G., Figovsky O.L.* Nanomaterialy na osnove rastvorimyh silikatov [Nanomaterials based on soluble silicates], LAP Lambert Academic Publishing, (2014), 165 c., ISBN 978-3-659-58361-2. (In Russian)
2. *Figovsky O., Beilin D.* Advanced Polymer Concretes and Compounds, @ CRC Press, Taylor & Francis Group, (2013), 245 p.
3. *Figovsky O., Kudryavtsev P.* Advanced nanomaterials based on soluble silicates, Journal «Scientific Israel – Technological Advantages», Vol.16, No.3, (2014), p. 38–76.
4. *Kudryavtsev P.G., Figovsky O.L.* Nanokompozitnye organomineral'nye gibridnye materialy. [Nanocomposite organic and mineral hybrid materials]. Inzenernyj vestnik Dona. 2014. № 2. (In Russian)
5. *Holtje H.-D., Sippl W., Rognan D., Folkers G.* Molecular Modeling. Basic Principles and Applications. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, (2008), 318 p.

The specialists may be interested in the recently published monographs:

1. Advanced Polymer Concretes and Compounds

Authors: *Oleg Figovsky, Dmitry Beilin.*

2. Nanomaterials based on soluble silicates

Authors: *Pavel Kudryavtsev, Oleg Figovsky.*

For the detail information about these monographs see the section «International Book Review» (p. 101, 102).

DEAR COLLEAGUES!

THE REFERENCE TO THIS PAPER HAS THE FOLLOWING CITATION FORMAT:

Kudryavtsev P.G., Figovsky O.L. Nanostructured materials, production and application in construction. Nanotehnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction. 2014, Vol. 6, no. 6, pp. 27–45. DOI: [dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2014-6-6-27-45](https://doi.org/10.15828/2075-8545-2014-6-6-27-45) (In Russian).